

## PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK

Patent Number: JP2039153  
Publication date: 1990-02-08  
Inventor(s): MURAKI AKIRA  
Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2039153  
Application Number: JP19880191260 19880729  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F1/08; H01L21/027  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To restrain the variance of the inner surface dimension by laminating a specific layer for facilitating the detection of an etching termination, a specific light shielding layer and a specific reflection preventing layer in that order on a transparent substrate.

**CONSTITUTION:** A photomask or a photomask blank is constituted by laminating following layers in a numeral order on the transparent substrate 1. The layer 2 for facilitating the detection of an etching termination consists of a compound of Cr, C, F, O and N. The light shielding layer 3 consists of a compound of Cr, C, and F: F $\leq$ 1% and C $\leq$ 7% in their element ratios. The reflection preventing layer 4 consists of a compound of Cr, C, F, O and N: N and O are higher than that of the layer 2, and C and F are higher than that of the layers 2 and 3 in their element ratios, respectively. Under this constitution, the etching termination is easily detected, the over-etching time is minimized to minimum, and the variance of the inner surface dimension is restrained to minimum.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-39153

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月8日

G 03 F 1/08  
H 01 L 21/027

G 7204-2H

7376-5F H 01 L 21/30 3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランク及びフォトマスク

⑯ 特 願 昭63-191260

⑰ 出 願 昭63(1988)7月29日

⑱ 発 明 者 村 木 明 良 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

⑲ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

フォトマスクブランク及びフォトマスク

2. 特許請求の範囲

(1) 透明基板上に下から順に下記(イ)(ロ)(ハ)の各層を積層して成るフォトマスクブランク。

(イ) CrとCとFとOとNの化合物よりなるエッチング終点検出容易化層

(ロ) 元素比率1%以下のFと元素比率7%以下のCを含むCrとCとFの化合物よりなる透光層

(ハ) NとOの元素比率が(イ)層と異なり、しかもCとFの元素比率が(イ)(ロ)何れよりも高いCrとCとFとOとNの化合物よりなる反射防止層

(2) 透明基板上に下から順に下記(イ)(ロ)(ハ)の各層を積層してパターン化して成るフォトマスク。

(イ) CrとCとFとOとNの化合物よりなるエッチング終点検出容易化層

(ロ) 元素比率1%以下のFと元素比率7%以下のCを含むCrとCとFの化合物よりなる透光層

(ハ) NとOの元素比率が(イ)層と異なり、しかもCとFの元素比率が(イ)(ロ)何れよりも高いCrとCとFとOとNの化合物よりなる反射防止層

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、IC、LSI等の精密なフォトリソ技術に用いられるフォトマスクに係る。

<従来技術>

裏面反射防止層としては、CrとOとNの化合物のものがある。また、透光層としてはCrとCとNあるいはCrとCの化合物のものがある。最下層のエッチング終点検出容易化層は、その目的で使用しているものはないが、CrとNの化合物の例がある。

また、フォトマスクにFを用いる例として、特開昭62-280742に透光層にCrとFの化合物の例が載っている。

<発明が解決しようとする課題>

エッチング終点の検出が容易で無い事によって生じる、オーバーエッチ時間のバラツキ、面内

のエッチング進行のバラツキによって、面内寸法バラツキを小さくすることができない。

本発明は、上述の問題点に鑑み、面内寸法のバラツキをおさえようとするものである。

#### <問題を解決するための手段>

フォトリソマスクもしくはフォトリソマスクブランクの構造を透明基板上に下から順に下記(i)(ii)(iii)を積層する。

(i) Cr と C と F と O と N の化合物よりなるエッチング終点検出層

(ii) 元素比率1%以下のFと元素比率1%以下のCを含むCrとCとFの化合物よりなる遮光層

(iii) NとOの元素比率が(ii)層と異なり、しかもCとFの元素比率が(i)(ii)層よりも高いCrとCとFとOとNの化合物よりなる反射防止層<作用>

上面の酸化窒化クロム層のエッチングレート(速さ)は、50~140 Å/secと、CrとCあるいはCrとCとNの化合物層の12Å/sec前後に比べ、4~11倍速い。

に対する様な大きい値でなく、非常に小さくなる現象を利用している。これは、膜がエッチングされて、その断面が露出すると、その面で、歪が緩和されてしまい、本来の酸化窒化クロムの化学的安定性が出て、エッチングされ難くなると、解釈できる。

フォトリソマスクブランクの表面酸化窒化クロムについて、電子線断面像をとると、CrNのリングパターンが観察される。一方、オーグメント電子分光法で元素分析すると、元素比率で40%以下のCrと、30%以下のNと30%以下のOがある事が分かる。透過電子顕微鏡で500 Å程度の膜厚のこのCrとOとNの化合物層を観察すると、数10Åの不規則な島状のドメインとその間を埋めている何らかの物質がある事が分かる。この事から、CrとOとNの化合物は、数10Å大のCrN微結晶がアモルファスのクロムオキシナイトライドの中に埋まっているものと考えられる。膜の応力および歪は、CrN微結晶あるいは、アモルファスオキシナイトライド中にあるか、分からないが、そのどちらか、あるいは

ところが、サイドエッチング量は、相対的に最も小さい。エッチング液に暴露される時間は、表面酸化窒化クロム層が最も長い事も合わせると、サイドエッチレートの、下地のCrとCもしくはCrとCとNとの化合物層などより小さい事を示している。

つまり、CrとOとNの化合物層は、膜厚方向のエッチングレートよりサイドエッチングレートの方がはるかに小さい事を示している。

この現象に注目し、この層を最下層のエッチング終点検出層に用いる事により、終点検出を非常に容易にする事ができた。しかも、その層のサイドエッチング量は、極めて小さくする事ができた。

本発明は、上記現象の応用である。上記現象は、次の用に理解できる。すなわち、物質の歪、特にアモルファス物質の歪と、エッチングレートの関係は、一般に、歪が大きい程、エッチングレートが大きくなる事が分かっている。

本発明では、エッチングが進み、膜断面が露出した場合、もはやエッチングレートは、膜厚方向

は双方にあると考えられる。

N、Oを各々30%前後含んでいるCr膜であるので、かなり大きい圧縮応力があると考えられる。この膜がエッチングで分断されると、応力がその端面から緩和されるのは明らかである。この事により、少なくとも、膜面(全体)の応力は緩和され、歪が小さくなる事により、エッチングレートが小さくなると考える事ができる。

本発明は、もう1つの現象を巧みに利用している。それは、クロム系の材料、Cr、CrとN、CrとO、CrとOとNの各化合物、NiCrといったものを堆積した時に起こる現象である。硫酸系2セリウムアンモニウム系エッチャント中で、これらのガラス上へのスパッタ膜とPt電極の電位差を計測すると、Ptを基準として、すべて負のポテンシャルが測定され、その絶対値は $|P_{NiCr}| > |P_{CrO}| > |P_{CrN}| \approx |P_{Cr}|$ なる関係が見出される。いま、2層を堆積して、エッチングする場合、ポテンシャルの絶対値が大きいほうを下地にすると、下地は速くエッチングされる時

より速く、上層は逆に遅く、エッチングされる。一方、ポテンシャルが小さい法を下地にした時は、単層の時と同等のエッチングレートを示す。

この現象により、 $\text{HfCr}$ は上記エッチング中で、 $\text{Cr}$ より速くエッチングされるが、 $\text{Cr}$ の下引き層にして、その2層目をエッチングすると、クロムと同等以下になってしまうため、エッチング終点検出層には使えなかった。

即ち、エッチング終点検出層としては、単層でのエッチングレートが $\text{Cr}$ より速いだけでなく、上記ポテンシャルの絶対値が小さい、 $\text{Cr}$ と $\text{N}$ 、 $\text{Cr}$ と $\text{O}$ 、 $\text{Cr}$ と $\text{O}$ と $\text{N}$ の化合物などを下引き層にする必要がある。

本発明は、以上の様な知見に加え、膜に耐薬品性向上と、エッチング速度の調整のため、全層に亘り、 $\text{C}$ と $\text{F}$ を添加している。最上層には、下地に比して、薄く $\text{C}$ 、 $\text{F}$ を添加し、最下層には、厚くした。更に、中間の透光層には、光吸収係数の低下が小さい $\text{F}$ が1%以下、 $\text{C}$ が7%以下なる濃度で添加する。

膜選択した。この結果、エッチング終点検出容易化層④が得られた。次に、排気後同様、 $\text{Ar}100\text{sccm}/\text{CF}_40.2\text{sccm}$ を導入し、同電力密度でスパッタし、 $\text{Cr}$ と $\text{C}$ と $\text{F}$ の化合物層である透光層③を540人厚得た。最後に $\text{Cr}$ と $\text{C}$ と $\text{F}$ と $\text{O}$ と $\text{N}$ の化合物層を0.1sccmに条件変更して、スパッタし、200人の膜厚の反対防止層④を得、第1図の様なフォトマスクブランクを得た。

このフォトマスクブランクに、フォトレジストOFPR-800をコーティングし、通常に工程にて、第2図の様なレジストパターンを得た。通常の工程で125で30分のポストベークを施した後、硫酸第2セリウムアンモニウム系エッチャントにて、エッチングした。エッチングの抜け方は、目で見て分かるがそれを直接表現する方法は無い。明らかに従来のブランクよりも終点の検出が容易になっているが、数値で表すため、一定寸法の値の面無いパラッキ値で表現する。すなわち、設計上同寸法の部分を取り、四面(5°)均等に25ヶ所を測定したところを標準偏差として、 $3\sigma=0.05$

また、最下層には、最上層よりも、多量の $\text{N}$ 、 $\text{O}$ を添加する事で、光吸収を小さくする。この事により、両面低反射使用のブランクと区別する事ができる。あるいは、逆に、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 濃度を低下させて、反射をよりノグリックにする事もできる。

#### <実施例>

溶融石英基板をクロソに酸洗後、純水中で水洗いし、スピナーで水切り後、クーリンオープンで110で30分間乾燥した。その透明基板①をインラインスパッタ装置にセットした。この装置は、仕込み室、加熱室、スパッタ室、冷却室、搬出し室より成っており、スパッタ室には、2つの $\text{Cr}$ ターゲットがあり、高周波マグネトロンスパッタにて、スパッタを行う。基板は、加熱室で80℃に加熱された後、スパッタ室に入る。スパッタ室は、予め $1.5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下に排気後、 $\text{Ar}$ および、その他必要なガスが導入される。まず、 $\text{Ar}+\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{N}_2$ (全流量約100sccm、 $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=55/5\text{sccm}/2/2/10$ )で、ターゲット放射力密度 $2.2\text{w}/\text{cm}^2$ でスパッタした。トレースビーフは、200人厚になる

$\sim 0.08\mu\text{m}$ であった。これは、現状値 $3\sigma=0.1\mu\text{m}$ 前後から改善されていることを示している。

尚、微小寸法測定には、ILA (NIRON 製)を用いた。

#### <発明の効果>

本発明によりエッチング終点の検出が容易となり、オーバーエッチング時間を最小に留める事が出来る。従ってオーバーエッチングによるサイドエッチングにより変化する面内寸法のバラツキを最小におさえる事が出来るフォトマスクブランクを得た。

また、完成品としてのフォトマスクも精度が向上し、品質が向上した。

#### 4.図面の簡単な説明

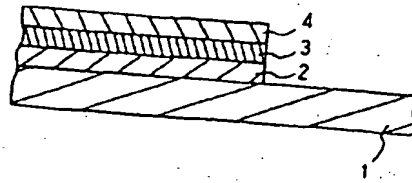
第1図は、本発明の一実施例を示すフォトマスクブランクの部分断面図、第2図は本発明の一実施例を示すフォトマスクの部分断面図である。

- 1…透明基板
- 2…エッチング終点検出容易化層
- 3…透光層

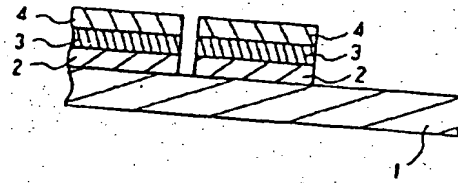
4—反射防止層

特 許 出 願 人  
凸 版 印 刷 株 式 會 社  
代 理 者 森 本 和 夫

特開平2-39153(4)



第 1 図



第 2 図